

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-015162

(43)Date of publication of application : 23.01.1991

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/12

H01M 4/20

---

(21)Application number : 01-148771

(71)Applicant : YUASA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.1989

(72)Inventor : KASAI KATSUO  
SASABE SHIGERU  
HOJO EIJI  
KISHIMOTO KENJIRO

---

## (54) SEALED LEAD-ACID BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE PLATE OF SEALED LEAD-ACID BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a lead-acid battery having high weight efficiency and volume efficiency by forming positive and negative plates with lead alloy current collector and active materials containing a specified amount of carbon whisker, and using a silica fine powder sheet made by a paper machine wet process as a separator.

**CONSTITUTION:** A negative plate is formed with a lead or lead alloy current collector and an active material mainly comprising spongy metallic lead whose particles are electrically connected with a specified amount of electronic conductive carbon whiskers having specified shapes. A positive plate is formed with a lead or lead alloy current collector and a porous active material comprising lead dioxide containing a specified amount of carbon whiskers. A separator is formed with a sheet, made by a paper machine wet process, comprising a specified amount of acid resistant glass having specified shapes, coarse glass fibers, and wet silica fine powder. The utilization of the active material is increased and a lead-acid battery having high weight efficiency and volume efficiency can be obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-15162

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月23日

H 01 M 10/12  
4/20

K 8222-5H  
Z 8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 密閉形鉛蓄電池及び密閉形鉛蓄電池の正極板の製造方法

⑯ 特 願 平1-148771

⑰ 出 願 平1(1989)6月12日

|         |                 |               |           |
|---------|-----------------|---------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 笠 井 勝 夫         | 大阪府高槻市城西町6番6号 | 湯浅電池株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 笹 部 繁           | 大阪府高槻市城西町6番6号 | 湯浅電池株式会社内 |
| ⑳ 発 明 者 | 北 條 英 次         | 大阪府高槻市城西町6番6号 | 湯浅電池株式会社内 |
| ㉑ 発 明 者 | 岸 本 健 二 郎       | 大阪府高槻市城西町6番6号 | 湯浅電池株式会社内 |
| ㉒ 出 願 人 | 湯 浅 電 池 株 式 会 社 | 大阪府高槻市城西町6番6号 |           |

明 細 書

1. 発明の名称 密閉形鉛蓄電池及び密閉形鉛蓄電池の正極板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 負極板と、正極板と、セパレータと、電解液とを備え、

(a) 負極板は、純鉛又は Pb-Oa 系鉛合金又は他のフenchモンを含まない鉛合金からなる集電体と、0.01~10 wt% の割合で添加された直径10  $\mu$ m 以下、アスペクト比50以上、比表面積2  $m^2/g$  以上の電子伝導性を有するカーボンフィスカー又はグラファイトフィスカーによってその粒子間が電気的に接続されたスポンジ状金属網を主成分とする負極活物質とから構成され、

(b) 正極板は、純鉛又は鉛合金からなる集電体と、0.01~10 wt% の割合で添加されたカーボンフィスカー又はグラファイトフィスカーを含有する二酸化鉛を主成分とする空隙を有する正極活物質とから構成され、

(c) セパレータは、直径0.4~0.9  $\mu$ m の耐酸性ガラス繊維55~75 wt% と直径1  $\mu$ m 以上の粗大ガラス繊維0~15 wt% と粒子直径1~10  $\mu$ m の湿式シリカ微粉末25~45 wt% とをバインダーを用いることなく形成した、1枚当りの透気度が8秒/300 cc よりも大きく、比表面積が20  $m^2/g$  よりも大きい、湿式抄造シートであって、前記正・負極板面に密着しており、

(d) 電解液は、前記セパレータ及び正・負両極板活物質の微孔内に吸収固定されている、ことを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

2) 負極活物質に添加されたカーボンフィスカー又はグラファイトフィスカーの割合が、0.1~1.0 wt% であり、正極活物質に添加されたカーボンフィスカー又はグラファイトフィスカーの割合が、0.01~1.0 wt% であり、セパレータを形成する湿式シリカの粒子直径が、2~5  $\mu$ m である請求項1記載の密閉形鉛蓄電池。

3) カーボンウィスカー又はグラファイトウィスカーを正極活物質に添加した正極板を化成し、該ウィスカーを陽極酸化することにより除去して正極活物質に空隙を形成する請求項1又は請求項2記載の密閉形鉛蓄電池の正極板の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は密閉形鉛蓄電池に関するものである。従来技術とその問題点

周知の如く、鉛蓄電池の容量は、正・負両極活物質及び電解液中の硫酸量によって規制されている。

一定体積又は一定重量の鉛蓄電池において、その活物質利用率を向上させるには、該活物質量を減じて硫酸量を増加させるか、より高濃度の硫酸電解液を用いなければならない。しかしながら、正極活物質の利用率を上げることは、活物質の軟化、脱落を早めるだけでなく、格子腐蝕をも加速する。このために得られた電池の

サイクル及びフロート寿命性能が著しく短くなるという欠点がある。

一方、負極活物質の利用率を上げると、活物質のサルフェーションに対する抵抗性が低くなり、その寿命が短くなるという欠点を有する。高濃度の硫酸電解液を用いると、電池の体積効率及び重量効率を向上させることが可能である。しかし、これは正極板に対する影響は小さいが、高濃度の硫酸電解液は、負極活物質のサルフェーションを促進するため、やはり短寿命の電池になるという欠点がある。

鉛蓄電池に用いられる極板の未化成活物質を活性化させる化成工程では多大の電気量と時間を要している。実際、この化成工程の余分な過剰の電気量は特に正極活物質を活性化するために必要であり通常、理論的に必要な電気量の2～4倍も通電している。これは正極活物質である二酸化鉛の電子伝導性が低く、且つ活物質粒子間の電子伝導性は、粒子間の接触によってのみ維持されていることに起因すると考えられる。

即ち、正極板の化成時には、まず集電体に接触している粒子が酸化されて二酸化鉛になる。次にこの二酸化鉛に接触している粒子が化成されるということを繰返して化成極板になる。従って、集電体から遠く離れた粒子は、化成工程の終期にやっと化成されることになる。このことは、化成工程中で見ると、化成電流の活物質粒子に対する密度は、初期は高く、終期は低くなっていることを意味しており全体として化成電流の効率を一層低いものになっている。化成をより容易にするため、鉛丹( $Pb_3O_4$ )を未化成活物質に添加することがある。これは、その酸化が進んでいることにより、必要な電気量が少なくなっているにすぎない。このようにしたとしてもなお、集電体近傍から化成が始まり、全体として化成電気量の効率が低くなることは変わらない。鉛丹は、高価であり、化成電気量を減ずることができるというメリットよりも価格が高くなるというデメリットの方が大きい。

正極活物質内にグラファイトを混ぜ、その間

間に電解液を保持させて、正極の孔容積を多くし、容量を増加させることが米国特許第4,631,241号に開示されている。グラファイトは、電子伝導性があるので、活物質粒子間を電子伝導的に接続することが可能である。しかしながらここに示されているグラファイトは粒子径が $340\mu m$ と大きく、活物質粒子間を接続するためには、あまりにも数が少ない。単位体積当りの活物質粒子の数は、比表面積、孔径分布、等から正極の場合、 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16}$ 個、負極の場合、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{13}$ 個であると推定される。これに対して、この $340\mu m$ の大きさのグラファイトを1%添加した時、グラファイト粒子の数は、500～1000個程度にすぎず、この数はグラファイトに活物質粒子間の電子伝導的な接続を期待するには余りにも少ない。

活物質粒子間或いは、活物質粒子と格子間の結合を良くするために、活物質内にカーボン繊維又は電子伝導性繊維を存在せしめることが特

特開昭61-128466号公報、特開昭54-10574号公報、特開昭58-57264号公報に提案されている。又、特開昭49-103135号公報にはカーボンの繊維又は鉛等の金属ハイスカーを存在させることが提案されている。ここで提案されているカーボン繊維は、特開昭54-105741号公報に「径0.01～1.0mm」と記載されているように、直径が10～1000 $\mu$ mのものであり、直径が大きく表面積が小さいために本発明者等の試験によれば活物質粒子との接触数が少なく、カーボンの持つ特徴を最大限に発揮し、伝導性を飛躍的に向上させることはできなかった。

特開昭49-103135号公報には、このようなカーボン繊維の他に「鉛等の金属ハイスカー」を存在させることが示されている。しかし、「鉛等の金属ハイスカー」が、どのようにして得られるもので、どのような特性、寸法、形態を有するのか、明示されてなく、それに相当するものを入手できないのでその効果を本発明者等は、確認できない。

又、負極の充電受入れ性を改善するために、カーボンブラックを入れることが広く行なわれている。この場合、カーボンブラックは主に充電終期電圧を下げる、即ち、負極の水素過電圧を小さくすることによって、充電終期に流れる電流を増加させている。カーボンブラックは、前記のグラファイトに比べると大変小さな粒径である。従って、0.2wt%も添加すれば活物質の個々の粒子と接触するのに十分な数になる。しかしながら、この場合カーボンブラックは長さを有していないので、活物質粒子間に単に存在する役割りしかない。即ち、何十あるいは何百個という活物質粒子を互に接続することは決してできていない。カーボンブラックの添加による負極の充電受入れ性の改善は、充電終期電圧を下げることによって、充電電流を増加させているのであって、個々の活物質粒子に電流が流れ易くなっているのではない。このことは、充電終期には、正極にも大きな電流が流れることを意味しており、過充電電流の増加によ

本発明者等がビビリ振動法によって得られる2mmに切断した直径30 $\mu$ mの鉛繊維を活物質に混入せしめたところでは、活物質の密度が高くなり、接触密度が向上していると思われたにも拘らず、活物質の利用率や充電受入れ性が改善されることはなかった。

又、特開昭61-45565号公報には「ポリオレフィン系或はポリエステル系合成樹脂にカーボン粉末或は耐酸性金属粉末を混合せしめてなる」「直径が1～10 $\mu$ mである導電性合成樹脂繊維」を活物質に混入せしめることが示されている。しかしながら、このようにして得られる導電性合成樹脂繊維は活物質の補強には十分であっても、その粒子間の電子伝導性を向上せしめるには繊維自身の導電性が不充分であり、且つ1～10 $\mu$ mの繊維を混入せしめることは、活物質の見掛け密度の低下を招くので、そこに記載されているような「Pb-O<sub>2</sub>系合金型格子の活物質と格子体との密着性の向上と……バリエー層の形成阻止」の機能は確認できなかった。

て正極格子の腐蝕を加速することから、寿命性向上も好ましい方法とは云えない。このように負極にカーボンブラックを添加することは、充電受入れ性の本質的な改善にはなっていないのである。

一方、密閉形鉛蓄電池は、密閉容器内にセパレータと極板とが積層配置された構成のものであり、電池内の電解液はこのセパレータ及び正・負両極の孔内に流動することがないように保持されている。この密閉形鉛蓄電池は、耐腐蝕性に優れ、補水を必要とせず、また自己放電が少ないといった特徴を有している。

ところで、特公昭63-27826号公報に記載されている如く、極板高さが高い大容量の密閉形鉛蓄電池にあっては、注液時は均一であるにも拘らず充放電をくり返すとセパレータ及び極板の多孔内に保持された電解液の濃度は上下方向で差が出てくる。即ち、セパレータの下部ほど電解液濃度が高くなる層状化現象が生ずるのである。この層状化現象は主としてセパレー

部分で生じ易いためこれを防止するためには、セパレータの保液力を高めること及び、セパレータの上下においても保液性に差がないようにすることあるいは電解液にゲル状微粉末を添加することによってその粘度を高くすることが要請される。

従来より、前記セパレータとしてはガラス繊維を主体としたものが主として用いられている。そして、この層状化現象が発生するのを防止するために、用いるセパレータの保液性（液保持特性）を向上させることに関して種々の改良が試みられている。

例えば、特開昭62-133669号、同62-136751号には、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 又は粘土類元素酸化物などの粉末を塗布ないし混合したセパレータが記載されている。特開昭63-152853号、同62-221954号、同61-269852号には粉末としてシリカ又は珪酸パーライトを用いることが記載されている。

また、特開昭63-143742号、同63-146348

号には中空細管状のガラス繊維よりなるセパレータが記載されている。

しかしながら、電解液中にシリカ粉末を添加することは容易ではあるが、工用上複雑になり、結果的には得られる電池は高価になり、一方、セパレータ中にシリカを混抄することは、次のような理由から実用化に到っていないのが現状である。

即ち、シリカ粉末のみではセパレータとして抄紙することはできず、従って、ガラス繊維を主体とするものにシリカ粉末を加えて混抄することになるが、シリカ粉末の割合が少ないと層状化現象の防止効果が低く、逆にシリカ粉末の割合が多いと抄紙が困難になる。

このように、従来においては、層状化現象の防止効果に優れ、しかも製造が容易な密閉形鉛蓄電池用セパレータは提供されていなかった。それ故、従来の密閉形鉛蓄電池は層状化を生じ、寿命が短いものであった。

発明の目的

本発明は、上記従来の問題点を解消するものであり、その目的とするところは、

- ① 正・負両極活物質の利用率を向上させ、従来よりも高い重量効果と体積効率を有する、
- ② 正・負両極活物質の充電受入れ性（充電効率）を改善し、長寿命サイクル及びフロート寿命性能を有する、
- ③ サルフェーションに対する耐抗性を改善し、より高濃度の硫酸電解液の使用を可能とし、これにより寿命を犠牲にすることなく、大巾に利用率を向上せしめた、
- ④ 正極板の化成に要する電気量を大巾に削減した、
- ⑤ 電解液の層状化が生じ難く、長寿命で、
- ⑥ 廉価な、

密閉形鉛蓄電池を提供することである。

発明の構成

本発明は、負極板と、正極板と、セパレータと、電解液とを備え、

(A) 負極板は、純鉛、 $Pb-O$ 系鉛合金又は他

のアンチモンを含まない鉛合金からなる集電体と、0.01~10wt%、より好ましくは0.1~1.0wt%の割合で添加された直径10 $\mu m$ 以下、アスペクト比50以上、比表面積2 $m^2/g$ 以上の電子伝導性を有するカーボンウィスカーまたはグラファイトウィスカーによってその粒子間が電気的に接続されたスポンジ状金属鉛を主成分とする負極活物質とから構成され、

(B) 正極板は、純鉛又は鉛合金からなる集電体と、はじめに前記カーボンウィスカーまたはグラファイトウィスカーが0.01~10wt%、より好ましくは0.01~1.0wt%の割合で添加され、陽極酸化によって該ウィスカーが除去されることにより空隙が形成された二酸化鉛を主成分とする正極活物質とから構成され、

(C) セパレータは、直径0.4~0.9 $\mu m$ の附設性ガラス繊維55~75wt%と直径1 $\mu m$ 以上の粗大ガラス繊維0~15wt%と粒子直径1~10 $\mu m$ 、より好ましくは2~5 $\mu m$ の微細シリカ

微粉末25~45wt%とをバインダーを用いることなく形成した、1枚当りの透気度が8秒/300ccよりも大きく、比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい、湿式抄造シートであって、前記正・負両極板面に密着しており、

(四) 電解液は、前記セパレータおよび正・負両極板層物質の微孔内に吸収固定されている、ことを特徴とする閉形鉛蓄電池及び閉形鉛蓄電池の正極板の製造方法。

実施例

以下、本発明の詳細について実施例により説明する。

(実施例1)

水940gに対して、60gのカーボンウィスカを超音速ミキサーによって均一に分散させた。ここで用いたカーボンウィスカは、炭化水素を原料にし、気相成長法によって製造したものであり、直径が約0.05~0.8 $\mu\text{m}$ 程度で、その長さは約10~100 $\mu\text{m}$ 程度であり、アスペクト比は約100であると云われているように直径

中に3日間静置してペーストを熟成・硬化した。その後、50℃で1日乾燥して未化成の正極板A、C及び負極板B、Dを得た。

ペーストの物性及び乾燥後の未化成層物質量は第1表に示す如くであった。

第1表

|      | ペースト                                |                                | 乾燥後                                |
|------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
|      | 見掛け密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 充填量<br>( $\text{g}/\text{枚}$ ) | 未化成層物質量<br>( $\text{g}/\text{枚}$ ) |
| 正極板A | 3.73                                | 26.2                           | 23.9                               |
| 負極板B | 3.72                                | 16.5                           | 15.1                               |
| 正極板C | 4.02                                | 28.3                           | 25.2                               |
| 負極板D | 4.02                                | 17.8                           | 15.9                               |

また、第2表に示す試験構成で抄造法によって7層のシート状セパレータを得たが、抄造にあたってバインダーは全く用いなかった。これらのセパレータの特性は同表に示す通りであった。なお、透気度はJIS Z-9117に、比表面積はBET法によって測定した。これらのセパレータと前述の正極板2枚と負極板3枚とを

が極細の網には長い長さを有している。このものの密度は $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ であり、電子伝導性は $7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ であり、BET法によれば比表面積は $10 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ である。

このように調製したカーボンウィスカ分散液170gに対し、金属鉛を約30%含む酸化鉛粉末1000gを加えて混練した後、比重1.40の硫酸75ccを徐々に滴下しつつ混練を続け、正極用ペーストAを得た。

カーボンウィスカ分散液に所定量のリグニン及び硫酸バリウムを加えた他は、同じ操作により負極用ペーストBを調製した。又、カーボンウィスカを用いないことを除けばこれと同じ操作によって、正極用ペーストC及び負極用ペーストDを得た。

アンチモンを含まないPb-Ca-Sn合金からなる寸法が $38 \times 67 \times 3.3(2.0)\text{mm}$ である鉛造格子体に上記ペーストを常法によって充填した。( )内は負極用格子)

ペーストを充填した極板を、35℃、100%RH

組み合わせて第3表に示す構成の未化成電池とし、電槽に挿入し、比重 $1.30\text{dH}_2\text{SO}_4$ を1セルあたり45ml注液し、安全弁を取り付けた。その後、0.8Aの定電流で約30時間電槽内化成し、密閉形鉛蓄電池を得、20HR容量、各率容量試験、サイクル寿命試験および100サイクルでの負極板下部の硫酸鉛量、セパレータの上下での電解液比重を分析したところ第1図、第2図および第3表に示す結果を得た。ここで寿命試験は、

放電：0.85A×3H

充電：1.1A×2H→0.29A×3H

を1サイクルとして25℃で行い、初期容量の80%になった時点をもって寿命と判断したものである。

以下余白

第 2 表

| セパレーター種類                 | イ    | ロ    | ハ    | ニ    | ホ    | ヘ    | ト    |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.8mmガラス繊維               | 70   | 70   | 70   | 55   | 60   | 70   | 90   |
| 12mmガラス繊維                |      |      |      |      | 7    |      | 10   |
| 1mmφ                     | 30   |      |      |      |      |      |      |
| 3mmφ                     |      | 30   |      | 45   | 33   |      |      |
| 7mmφ                     |      |      | 30   |      |      |      |      |
| 乾式シリカ3mmφ                |      |      |      |      |      | 30   |      |
| 目付け (g/m <sup>2</sup> )  | 185  | 189  | 191  | 185  | 188  | 185  | 175  |
| 厚さ (mm)                  | 1.18 | 1.11 | 1.09 | 1.03 | 1.08 | 1.16 | 1.13 |
| 透気度 (秒/300cc)            | 8.3  | 21.2 | 15.4 | 25.9 | 23.6 | 5.7  | 2.6  |
| 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | 35   | 28   | 21   | 33   | 30   | 21   | 1.4  |
| 特 性                      |      |      |      |      |      |      | 従来例  |

## (実施例 2)

従来の負極板として、実施例 1 の負極板 D の活物質に対し、重量比で 0.3 % のカーボンブラックを追加した負極板 B を作製した。このカーボンブラックの比表面積は 1500 m<sup>2</sup>/g であった。この負極板 B と正極板 C とを組合せて従来の密閉形鉛蓄電池 J を得た。

本発明による密閉形鉛蓄電池 b 及び従来の密閉形鉛蓄電池 1 及び j の 3 つの電池を用いて、0.0001 ~ 0.1 OA の定電流で充電し、充電電流と電池電圧との関係を図 3 に示した。

本発明による密閉形鉛蓄電池が、活物質の利用率が高く、高い重量効率と体積効率を有していることは、実施例 1 から明白である。単位体積当たりの正極活物質粒子数が  $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16}$  個であり、負極では  $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{13}$  個であると推定されることは既述した。実施例 1 に示した如く、活物質に対して約 1 % 添加した時のワイスカーの数は、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13}$  本であ

第 3 表

| 電池構成                     | a    | b    | c    | d    | e    | f    | g    | h    | i    |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 密閉形鉛蓄電池系                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 正極板                      | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | C    |
| 負極板                      | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | D    |
| セパレーター                   | イ    | ロ    | ハ    | ニ    | ホ    | ヘ    | ト    | ト    | ト    |
| 20HR容量, Ah               | 4.18 | 4.19 | 4.20 | 4.21 | 4.13 | 4.10 | 4.03 | 4.02 | 4.00 |
| 寿命サイクル                   | 218  | 478  | 288  | 523  | 391  | 211  | 459  | 169  | 130  |
| 負極下部 PbSO <sub>4</sub> % | 9.4  | 3.2  | 6.3  | 2.1  | 3.5  | 13.1 | 2.6  | 33.7 | 68.6 |
| 100% での液比                | 1.27 | 1.30 | 1.28 | 1.30 | 1.29 | 1.27 | 1.30 | 1.26 | 1.23 |
| 下部                       | 1.34 | 1.30 | 1.33 | 1.30 | 1.32 | 1.33 | 1.30 | 1.35 | 1.38 |

ここで、密閉形鉛蓄電池 b, d, e, および g は本発明によるものであり、a, c, f, および h は比較例、i は従来例である。

ると推定される。その上、ワイスカーのアスペクト比は大きいので、ワイスカー 1 本当りに接触する活物質粒子数は、50 ~ 1000 個にもなると推定される。それ故に、例えば負極では 1 個の活物質粒子には、複数本のカーボンワイスカーが接触しているものと推定される。従来、電子伝導的に結合していなかった離れている粒子同士が、本発明によれば並列に接続されることになる。従って、充電・放電だけでなく化成工程でさえも電流は極めて流れ易く、高い充電受入れ性、より大きな放電容量、更に極めて高い化成電流効率が得られる。このことは、実施例 1 から明白である。

負極活物質は、高濃度電解液あるいは高温度における充放電により、還元され難い、粗大結晶の硫酸塩となり、その容量が低下する。

一方、流動電解液が多い鉛蓄電池だけでなく、電解液量を少なくした密閉形鉛蓄電池においてさえも、深放電の繰返しにより、電解液の下部が高濃度に、上部が低濃度になるいわゆる層状

化(stratification)を生ずる。

本発明の密閉形鉛蓄電池に用いるセパレータは、その内部にシリカ微粉末が存在していることで電解液の層状化に対する抵抗性が大きい。従って、同じサイクルだけ充放電した時の上下部での比重差は小さい。このことは、第3表を見れば明らかである。層状化に対する抵抗性が、セパレータの透気度、比表面積等で代用できることも第2表および第3表から明らかである。それ故、これらの結果からセパレータの透気度は8秒/500cc以上であるのが好ましく、比表面積は20<sup>cm</sup>²/gよりも大きいものが適している。

このようなセパレータを得るには、直径1 $\mu$ m以下のガラス繊維を主体とし、これとシリカを主成分とする微粉末とをバインダーを用いることなく形成するのがよい。特に好ましい構成は、直径0.4~0.9 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維75~55wt%、直径1 $\mu$ m以上の粗大ガラス繊維0~15wt%、および粒子直径1~10 $\mu$ m、より好ましくは2~5 $\mu$ mの湿式シリカ微粉末25~45wt%

までにしなければならない。

負極板の下部は、通常耳部から遠いこと、高濃度硫酸電解液は、抵抗が大きく、且つ硫酸鉛の溶解度が低いこと、のために生じた層状化は、下部における負極活物質のサルフェーションを招く。しかしながら、本発明によればセパレータの層状化に対する抵抗性が高い上に極板内での抵抗が低いので、耳部から遠いにも拘らず負極板下部でさえも充分な電流が流れ、下部サルフェーションによる電池の短寿命化という問題を解決できる。このことは第3表の結果から明らかである。

従来の密閉形鉛蓄電池1が、負極板の下部サルフェーションで短寿命になっているのに対し、本発明による密閉形鉛蓄電池は極めて優れた寿命性能を示した。

未化成活物質は、電子伝導性がないので、これを化成する時は、集電体である格子又は芯金に接触している粒子から順次化成が進行することになる。従って集電体に接触していない層

とをバインダーを用いることなく湿式により抄造したシートである。

主体となるガラス繊維の直径は、1 $\mu$ m以下特に0.4~0.9 $\mu$ mであるのがセパレータの微孔を小さくでき不必要な価格アップにもならないので好ましい。シリカを主成分とする微粉末は、湿・乾式の何れでもよいが、セパレータへの歩留まり、比表面積等から湿式によるものがより適しており、その粒子直径は、1~10 $\mu$ m、より好ましくは2~5 $\mu$ mであるのが最適である。

セパレータの湿式抄造時には、バインダーを使用しないでシートにする方が、得られたセパレータの柔軟性が高く極板表面への緊密な密着が得られ、しかも電池に有害な物質の溶出の可能性が無いので好ましい。

セパレータの機械的強度を一層改善するには、ガラス繊維として直径1 $\mu$ m以上好ましくは、10 $\mu$ m以上の粗大繊維を混抄するのがよい。その場合、その量は孔径が大きくなり層状化に対する抵抗性が低下するのを避けるため15wt%

れた活物質粒子は、その粒子と集電体との間に存在している粒子を介して、電子の供給を受けるまで化成されることはない。このため、従来特に正極板は長い時間と多くの電気量によって化成せざるを得ず、理論的に必要な化成電気量の2~4倍も必要であった。しかしながら本発明によれば、集電体から離れている粒子でも、電子伝導性のあるウイスキーによって、集電体と結合されているので、化成が始まるや否や活物質粒子が化成される。それ故、化成の効率は極めて高く、理論的に必要な化成電気量の2倍以内、条件によっては1.1倍でも充分である。又、化成時間と電気量を従来の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ に削減することが可能であり、生産性の高い、極めて廉価な密閉形鉛蓄電池になる。

従来、負極板の充電受入性を改善するために、カーボンブラックを添加していた。これは負極の水素過電圧を下げ、充電末期に流れる電流を大きくすることによって充電電気量を増加させる効果を有している。しかしながらこのことは、



実用に於ては過充電される電気量が多いことを意味している。電解液中の水の電気分解による減少、そのための補水頻度の増加、及び正極格子腐蝕の加速等を招くことになり、決して好ましいものではない。

これは、集電体と集電体から離れている活物質粒子との間の電子伝導が、その間に存在している還元された活物質粒子やカーボンブラック粒子にのみ依存していることに起因している。本発明によれば、充電開始と同時に集電体から離れた活物質粒子も充電され始めるので、充電効率は大変高い。しかも特徴的なことは、カーボンウィスカー、グラファイトウィスカーは実施例2に示すように食塩の水素過電圧を下げないことである。従来のカーボンブラックを添加したもののような、補水頻度の増加、正極格子の腐蝕の加速等の欠点を克服している。この食塩の充電受入れ性が高いということは、前述したサルフェーションに対する抵抗性が高いことと同じことである。

$\mu\text{m}$ より小さく、且つアスペクト比が50あるいは、それ以上でなければならない。最も好ましくは、直径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ でアスペクト比が $100 \sim 1000$ であるウィスカーである。

ウィスカーの材質は上記実施例に示したカーボン以外にも、それを高温で処理したグラファイトも使用できる。

ウィスカーを正極に用いた場合、カーボンのみならずそれを高温で処理した耐酸化性に優れているはずのグラファイトでさえ、酸化され、又は発生する酸腐ガスによって物理的に活物質内から排除されるなどして化成工程中にその半分近くが失なわれる。従って、本発明による鉛蓄電池を化成済極板によって組立てた時、正極板内に残存するウィスカーの量は、当初活物質に混合した量よりも少なくなっている。しかし、陽極酸化によって除去されたウィスカーは、そこに空隙を残すので正極板をより多孔質化し、含むことのできる電解液量を増加させる。従って、容量増、特に高率放電性能を改善すること

それ故に、本発明における密閉形鉛蓄電池にフロート使用した時にも従来のものより長寿命を発揮するであろうことは明らかである。このことは、実施例2から容易に理解できることである。

このように本発明に用いるウィスカーは、集電体から離れている活物質粒子に電子を流れ易くするためのものである。従って、ウィスカーは、それ自身の電子伝導性が高く、寸法が長く、且つその数が多い方が好ましい。ウィスカーの電子伝導性は $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるのが良い。更に重要なことは、活物質量を極端に減らすことのない量で、可能な限り数多くの活物質粒子を電子伝導的に接続することである。そのためには、可能な限り小さな径で且つその長さが長い短繊維状でなければならない。先に述べた単位体積当りに存在する活物質粒子から考えると、直径が $30 \mu\text{m}$ あるいはそれ以上のものは、占める体積の割には存在する数が少なく使用できない。直径が $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは1

ができるので好ましい。化成工程だけでなく、その後においてもウィスカーの効果を期待する場合は、活物質に対する割合を当初高くしなければならない。化成工程中の効果のみを期待する場合には、少なくとも良い。

未化成の正極活物質に対する割合は、 $0.01 \sim 10 \text{ wt\%}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ にすべきである。

食塩の場合は、カーボンあるいはグラファイトのウィスカーが失なわれることがない。その効果は電池の寿命中ずっと維持され、且つ正極に比べると化成も容易である。従って、ウィスカーの量は、期待する効果と経済性より決定すべきであり、それは設計の範囲内にある範囲である。

カーボンウィスカー、グラファイトウィスカーの食塩活物質に対する量は、 $0.01 \sim 10 \text{ wt\%}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ である。

ウィスカーの効果を最大限に発揮するために重要な他の点は、ウィスカーと活物質粒子とを

接触させるために、一様に均一分散させることである。このために、実施例1に示しているように直接粉末原料に投入せず、予め超音速ミキサーで水に分散させて使用するのが良い。水への分散性をより良くするためには、カーボン又はグラファイトウィスカーの場合、界面活性剤で処理するか、気相中で直接その表面に親水性の基をつけると良い。このようにすれば超音速ミキサーを用いずとも均一分散が得られる。

ウィスカーを用いる上で考えておかなければならない他の問題点は、活物質密度を適正にすることである。正極格子として、アンチモンを含まない純鉛又はカルシウム合金又は他のアンチモンを含まない鉛合金等から得られたものを用いる時、活物質の見掛け密度が小さいと電解液の拡散が良くなり過ぎ、活物質が完全放電する前に、格子表面の腐蝕層が放電し、これが絶縁物である硫酸鉛となる。これは活物質と格子との電気的結合を切り、容量が取り出せなくなる。これを防ぐべく、例えばカーボンウィスカー

を用いる。しかし、通常のペースト式極板の適切な正極ペースト密度 $3.7 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ 、負極ペースト密度 $3.5 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ を得ようとするとき、その割合は活物質に対して $0.001 \sim 5 \text{ wt\%}$ でなければならない。このようにすれば寿命性能及び高率放電性能の双方を十分に満足させることのできる正極活物質見掛け密度 $3.3 \sim 4.0 \text{ g/cc}$ 、負極活物質見掛け密度 $3.1 \sim 4.0 \text{ g/cc}$ が得られる。 $0.001 \text{ wt\%}$ よりも少ないとペーストの見掛け密度を高くできないからであり、 $5 \text{ wt\%}$ よりも高いと得られる電池の自己放電率が高くなり過ぎ好ましくないからである。

従来の例えば $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 直径のカーボンファイバーを活物質に混入せしめると、前述のように活物質の見掛け密度が下がり、寿命が短くなるという問題点があった。しかしながら、本発明のウィスカーを用いればこのようなことはならない。実験、非添加の見掛け密度が $4.02$ である正極活物質に対して約 $1\%$ 添加した時、カーボンファイバーの場合には見掛け密度が $2.6$ ま

を用いる時、メタリン酸ナトリウムあるいはピロリン酸ナトリウム等のメタリン酸あるいはピロリン酸のアルカリ金属塩をペースト中に添加して混練したペーストを用いると、活物質に対するウィスカーの割合が多くても高い密度の活物質が得られるので、好都合である。このようなリン酸のアルカリ金属塩は、前記格子表面の腐蝕層の形成を促し、その腐蝕層は格子と活物質間を絶縁するような形態にはならないため、放電を維持することができるので尚一層好都合である。

負極活物質の量は、高率放電容量を大きく左右する。負極に非金属性のウィスカーを用いる場合にも、このようなピロリン酸又はメタリン酸のアルカリ金属塩をペースト中に混練してその密度を高くすると、より良い高率放電特性を持った鉛蓄電池が得られる。

これらのピロリン酸又はメタリン酸のアルカリ金属塩の活物質に対する適正な割合は、ペーストを調製する硫酸及び水の量によって変化する

で下がったのに対し、ウィスカーの場合のそれは $3.73$ になったに過ぎない。

その上、この場合活物質の見掛け体積 $1 \text{ cc}$ 当りに存在するカーボン繊維は、約 $2 \times 10^6$ 本、延べ表面積約 $80 \text{ cc}$ であるのに対し、カーボンウィスカーの場合のそれは約 $1 \times 10^{11}$ 本、約 $4900 \text{ cc}$ と桁違いに大きい。これは好ましいことであり、活物質 $1 \text{ cc}$ 当り $1 \times 10^9$ 本以上存在させるのが良い。それ故直径が大きいカーボン繊維を用いる場合には、活物質の接触圧のみならず接触できる面積及び本数がウィスカーの場合のそれに比べて極めて小さいことになる。

そこで、直径が $7 \sim 20 \mu\text{m}$ のカーボン繊維を用いる時、その効果を最大に発揮するためには可能な限り多くの活物質粒子とカーボン繊維とを強く接触させるために、活物質密度を高くしなければならないことが分かった。

高い活物質密度を維持しつつカーボン繊維を存在せしめるためには、前述のメタリン酸のアルカリ金属塩及び／又はピロリン酸のアルカリ

金属塩の添加が極めて有効でこれを用いなければカーボン繊維を混入せしめる効果は発揮し切れない。カーボン繊維を混入せしめる時には活物質の見掛け密度を負極で3.0以上、好ましくは3.1~4.0、正極で3.3以上、より好ましくは3.3~4.0としなければ負極のサルフェーション、正極格子腐蝕層の放電という問題が生じて短寿命になる。しかし、格子への塗着性を確保しつつこれを達成するには前記メタリン酸のアルカリ金属塩及び／又はピロリン酸のアルカリ金属塩を0.001~5 wt%共存せしめることが必要である。このことは、ウイスキーの直径が7~10 $\mu$ m程度と大きくなった場合にも適用されることは言うまでもない。即ちウイスキーの場合であっても、その量が1 wt%程度までであればメタリン酸のアルカリ金属塩及び／又はピロリン酸のアルカリ金属塩を存在させなくても充分に高い活物質密度が得られる。しかし、その量をもっと増加させた時、あるいは1 $\mu$ mを超える5~10 $\mu$ mの直径を有するウイスキーの場合

に長寿命であり、

正極板の化成に要する電気量を大巾に削減した、廉価なものとなることが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による密閉形鉛蓄電池と従来品との容量と放電電流の関係を比較して示した図、第2図は第1図の容量を活物質利用率に換算した図、第3図は本発明による密閉形鉛蓄電池と従来品との充電電流と電池電圧の関係を比較した図である。

b…本発明による密閉形鉛蓄電池

1, j…従来品の密閉形鉛蓄電池

出願人 湯浅電池株式会社

にはメタリン酸のアルカリ金属塩及び／又はピロリン酸のアルカリ金属塩を共存せしめることは不可欠である。このような塗着密度の点から、ウイスキーは2 $\mu$ m/g以上の、より好ましくは10~40 $\mu$ m/gの比表面積を有しているのが好ましい。

本発明は、極板の形式を限定するものではなく、チュードル式極板を除く、ペースト式の正極板、負極板及びグラッド式の極板を用いた密閉形鉛蓄電池に適用でき、効果が認められた。

#### 発明の効果

上述した如く、本発明の密閉形鉛蓄電池は、

正・負両極活物質の利用効率を向上させることができ、従来よりも高い重量効率と体積効率を有する、

正・負両極活物質の充電受入れ性(充電効率)が改善され、長寿命サイクル及びフロート寿命性能を有する、

負極活物質のサルフェーションに対する抵抗性を改善し、電解液の層状化をも防止でき、更



